

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059670

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-163996

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.06.2002

(72)Inventor : TOMINAGA TAKESHI  
MAKIYAMA AKIRA  
KOHAMA TORU

(30)Priority

Priority number : 2001173609 Priority date : 08.06.2001 Priority country : JP

## (54) LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting element that is superior in thermal stability and has high utilization efficiency of electrical energy, and is superior in color purity.

SOLUTION: In the light-emitting element having a structure in which at least a positive electrode, a luminous layer, an electron carrier layer, and a negative electrode are laminated in order, the electron carrier layer has an ionization potential 0.1 eV or more larger than the ionization potential of the luminous layer, and the material that mainly constitutes the luminous layer and the electron carrier layer is made of an organic compound having sublimation performance, and further, the organic compound that mainly constitutes the electron carrier layer has a molecular weight of 400 or more and a glass transition temperature of 90° C or more.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59670

(P2003-59670A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D 3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-163996(P2002-163996)

(71) 出願人 000003159

(22) 出願日 平成14年6月5日 (2002.6.5)

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(31) 優先権主張番号 特願2001-173609(P2001-173609)

(72) 発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

(32) 優先日 平成13年6月8日 (2001.6.8)

式会社滋賀事業場内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 榎山 暁

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB14 DB03

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有する発光素子において、電子輸送層は発光層のイオン化ポテンシャルよりも0.1 e V以上大きいイオン化ポテンシャルを有し、発光層および電子輸送層を主に構成する材料が昇華性を有する有機化合物からなり、さらに電子輸送層を主に構成する有機化合物は分子量が400以上、ガラス転移温度が90℃以上であることを特徴とする発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有する発光素子において、電子輸送層は発光層のイオン化ポテンシャルよりも0.1 eV以上大きいイオン化ポテンシャルを有し、発光層および電子輸送層を主に構成する材料が昇華性を有する有機化合物からなり、さらに電子輸送層を主に構成する有機化合物は分子量が400以上、ガラス転移温度が90℃以上であることを特徴とする発光素子。

【請求項2】陽極と発光層の間に、さらに正孔輸送層を有することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】発光層が少なくとも2種類以上の有機化合物から構成されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】発光素子がマトリクスおよび／またはセグメント方式によって表示するディスプレイを構成することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来( Appl. Phys. Lett. 51(12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000 cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が可能であった。

【0004】この有機積層薄膜発光素子の構成については、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の他に、電子輸送層を適宜設けたものが知られている。正孔輸送層とは陽極より注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、一方の電子輸送層は陰極より注入された電子を発光層に輸送する。これらの層を発光層と両極の間に挿入することにより、発光効率、耐久性が向上することが知られている。これらを用いた素子構成の例として、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／発光

層／電子輸送層／陰極などが挙げられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来、電子輸送材料は数少ない既存材料を用いても、発光材料と相互作用を起こす、もしくは電子輸送材料自体の発光が混在する等の理由で所望の発光色が得られなかったり、高効率発光が得られるものの耐久性が短い等の問題があった。例えば、特定のフェナントロリン誘導体は高効率発光を示すものの、長時間の通電により結晶化し、薄膜が白濁化する問題がある。また、発光効率および耐久性に比較的良好な特性を示すものとして、キノリノール金属錯体やベンゾキノリノール金属錯体があるが、これらはこの材料自身に高い青緑～黄色での発光能力があるために、電子輸送材料として用いた際に、これらの材料自身の発光が混在して色純度が悪化する恐れがある。さらに、ジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を用いた例があるが、耐久性は比較的良好な特性を示すものの、イオン化ポテンシャル値の記載がないため、発光効率の向上に有効かは定かではなく、また黄～赤色発光のような長波長側の発光における電子輸送材料として機能するかも不明である。また、発光層と電子輸送層を構成する材料のイオン化ポテンシャル差を規定したものとして、特開平2-195683号公報、特開2000-306676号公報などがあるが、これらに用いられている電子輸送材料は安定なアモルファス膜を与えるか不明であり、低い発光輝度しか得られておらず、さらに耐久性についても一切記載がなく、長時間の通電に対して安定に発光しない恐れがある。

【0006】本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、熱的安定性に優れ、発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有する発光素子において、発光層および電子輸送層を主に構成する材料が昇華性を有する有機化合物からなり、発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャルの差が0.1 eV以上あり、電子輸送層を主に構成する材料の分子量が400以上、ガラス転移温度が90℃以上の有機化合物であることを特徴とする発光素子である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流

が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0009】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムなどがあげられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやセシウム、マグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンブレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0010】発光層とは実際に発光物質が形成される層であり、発光材料は1種類の有機化合物のみから構成されてもよいし、2種以上の有機化合物からなる混合層でもよいが、発光効率、色純度および耐久性の向上の点からは2種以上の有機化合物から構成される方が好ましい。2種以上の有機化合物からなる組み合わせとしてホスト材料とドーバント材料の組み合わせを挙げることが

できる。この場合、ホスト材料は発光層の薄膜形成能および電荷輸送能を主に担い、一方のドーバント材料は発光能を主に担い、その発光機構にはエネルギー移動型とキャリヤトラップ型が提唱されている。エネルギー移動型では、両極より注入された電荷がホスト層内で再結合して、ホスト材料が励起され、励起ホスト材料からドーバント材料にエネルギー移動が起こり、最終的にドーバント材料からの発光を得るものである。一方のキャリヤトラップ型ではホスト層中を移動してきたキャリヤが直接ドーバント材料上で再結合し、励起されたドーバントが発光するものである。いずれにせよ発光能を担うドーバント材料に溶液状態で高色純度、高蛍光量子収率のものをを用いることにより、高色純度、高効率の発光を得ることができる。さらに、ドーバント材料の添加により膜形成の母体をなすホスト層の膜質が結晶性低減の方向に働く場合があり、この場合には耐久性も向上する。

【0011】このようなホスト材料とドーバント材料の組み合わせを用いる場合、ドーバント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。さらに、ドーバント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。また、ドーピング量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト物質に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2重量%以下である。

【0012】さらに、耐久性向上の観点から発光能は担わずに、膜質変化あるいは過剰なキャリヤをトラップする目的でドーバント材料を添加する場合もある。この場合のドーピング条件についても上記と同様である。

【0013】単独で発光層を形成する場合の有機化合物あるいはホストおよびドーバント材料の組み合わせにおけるホスト材料としては具体的に以下のものを挙げることができる。アントラセンやピレン、ペリレンなどの縮合環誘導体、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、ピリミジン、チオフェン、チオキサントテンなどの複素環誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体、などのキノリノール金属錯体、ベンゾキノリノール金属錯体、ビピリジン金属錯体、ローグミン金属錯体、アゾメチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、イミダゾール誘導体やオキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などのアゾール誘導体およびその金属錯体、ベンゾオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールなどのベンズアゾール誘導体およびその金属錯体、トリフェニルアミン誘導体やカルバゾール誘導体などのアミン誘導体、メロシアン誘導

体、ポルフィリン誘導体、トリス(2-フェニルビリジン)イリジウム錯体などのりん光材料、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

【0014】ドーバント材料としては、従来から知られている、アントラセン、ペリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリンを始めとするクマリン誘導体、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ローダミン誘導体、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、チオキサントニン誘導体、シアニン色素誘導体、フルオレセイン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロビリジン誘導体、スクアリウム誘導体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体、ピロメテン誘導体およびその金属錯体、フェノキサジン誘導体、フェノキサゾン誘導体、チアジアゾロピレン誘導体、トリス(2-フェニルビリジン)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルビリジール)イリジウム錯体、トリス{2-(2-チオフェニル)ビリジール}イリジウム錯体、トリス{2-(2-ベンゾチオフェニル)ビリジール}イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾオキサゾール)イリジウム錯体、トリスベンゾキノリンイリジウム錯体、ビス(2-フェニルビリジール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス{2-(2-チオフェニル)ビリジール}イリジウム錯体、ビス{2-(2-ベンゾチオフェニル)ビリジール}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾチアゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾオキサゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビスベンゾキノリン(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、白金ポルフィリン錯体などのりん光材料が知られているが、これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いても良い。

【0015】電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合に

は、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

【0016】本発明における電子輸送層は発光層よりも0.1eV以上大きいイオン化ポテンシャルを有する。発光層とのイオン化ポテンシャル差が0.1eV以上であれば、陽極より注入された正孔が発光層内で再結合せずに陰極側に流れるのを効率良く阻止できることができるが、高温下での動作環境などを考慮すると、より好ましくは0.15eV以上であり、さらに好ましくは0.2eV以上である。尚、イオン化ポテンシャルの絶対値は測定条件等により異なることが報告されているが、本発明における両層のイオン化ポテンシャル差は、各層の単独層を別途ITOガラス基板上に真空蒸着で作製した薄膜を大気雰囲気型紫外線光電子分析装置(AC-1、理研計器(株)製)を用いて測定したイオン化ポテンシャル値から算出している。また、イオン化ポテンシャル値は試料の状態により変化することが考えられる。従って、発光層や電子輸送層が2種以上の材料からなる混合層の場合には、その混合層のイオン化ポテンシャル値を測定する必要がある。

【0017】また、本発明の電子輸送層を主に構成する材料は分子量が400以上の有機化合物からなる。分子量が400以上でないとは効率よく電子を輸送できても、電子輸送層が熱的に不安定で結晶化しやすくなり、長時間の通電に対して安定な発光が得られない。分子量が400以上であれば安定な発光が得られるが、さらに好ましくは600以上である。さらに、該材料は90℃以上のガラス転移温度を有する。ガラス転移温度は有機化合物の熱的安定性のひとつの指標であり、ガラス転移温度が高いほど熱的に安定なアモルファス薄膜を与えることができる。本発明のようにガラス転移温度が90℃以上であれば、熱的に安定で長時間の通電に対して安定な発光が得られるが、高温下での動作環境などを考慮すると、より好ましくは120℃以上であり、さらに好ましくは150℃以上である。また、結晶化しづらい膜を与えるという観点からは冷結晶化温度が高い方が好ましく、具体的には140℃以上であることが好ましく、より好ましくは170℃以上、さらに好ましくは200℃以上である。さらに、極めて結晶化しづらい膜を与えるという点からは冷結晶化温度が観測されないことが好ましい。ここでいう観測されないとは、試料のガラス転移温度や冷結晶化温度を測定する際に、ある一定の速度で試料を昇温したときの場合であり、ガラス転移温度以上の温度で試料を長時間保持した場合に結晶化が観測されるか否かを意味するものではない。尚、本発明では示差走査熱量計を用いて温度変調DSC法により粉末試料を測定した値を採用している。

【0018】このような電子輸送層を構成する有機化合物の化学構造としては、チオフェンジオキサイド、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリミドン、ピラジン、トリアジンなどの芳香複素環やベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、スチレン、スチルベンなどの芳香族炭化水素のような電子輸送能を有する母骨格となりうるものやこれらの母骨格にビニル基、カルボニル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、スルホン、リンオキサイドなどの電子輸送能を有する官能基を修飾したものが含まれていればどのような化学構造を有していても良いが、電子輸送能を維持しつつ上記の熱的安定性を有するには該有機化合物が複数の母骨格を含み、複数の母骨格が共役結合、芳香族炭化水素、芳香複素環により連結されていることが好ましい。母骨格は連結に使われる箇所以外が置換されていても無置換でも良\*

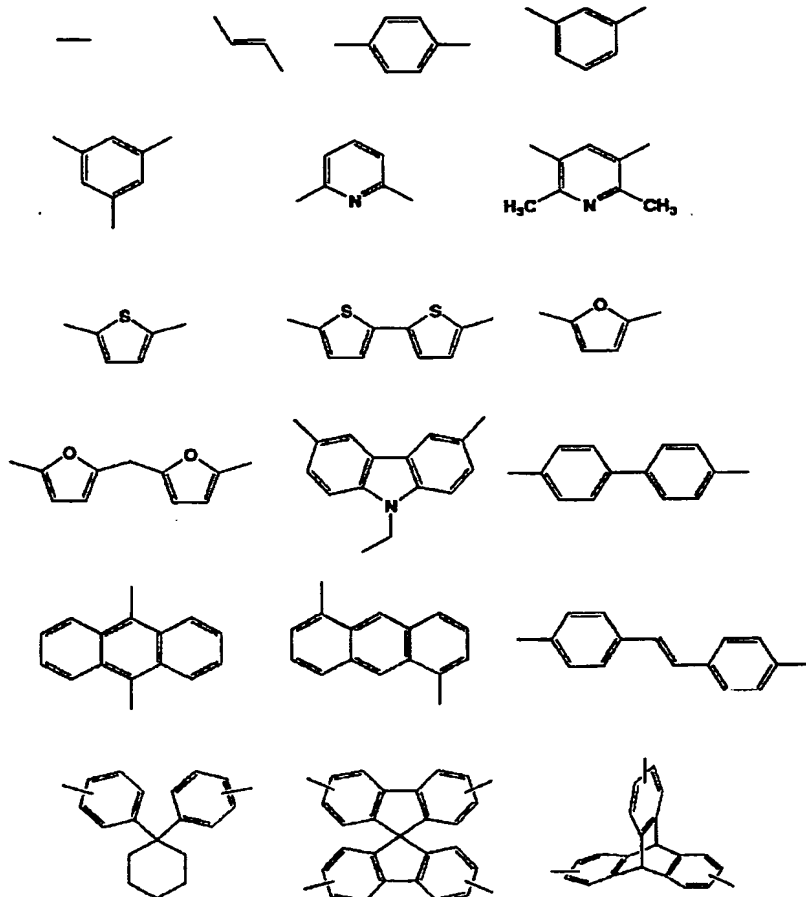
\*い。一方の連結基も同様に連結に使われる箇所以外が置換されていても無置換でも良く、また1種類でもこれらを混合したものでも良い。

【0019】このような有機化合物の中でも、電子輸送能力および／あるいは正孔阻止能力が高いことから、母骨格に少なくとも1個以上のピリジン環が含まれていることが好ましく、より好ましくはピリジン環がベンゼンあるいはピリジンと縮合したキノリンあるいはナフチリジンであり、さらに好ましくはキノリンがベンゼンやピリジンと縮合したベンゾキノリンやフェナントロリンである。これらの母骨格は連結に使われる箇所以外が置換されていても無置換でも良い。また、ピリジン環以外にもリンオキサイドを同様に好ましい母骨格として挙げる事ができる。

【0020】好ましい連結基の具体例として下記に示すものが挙げられる。

【0021】

【化1】

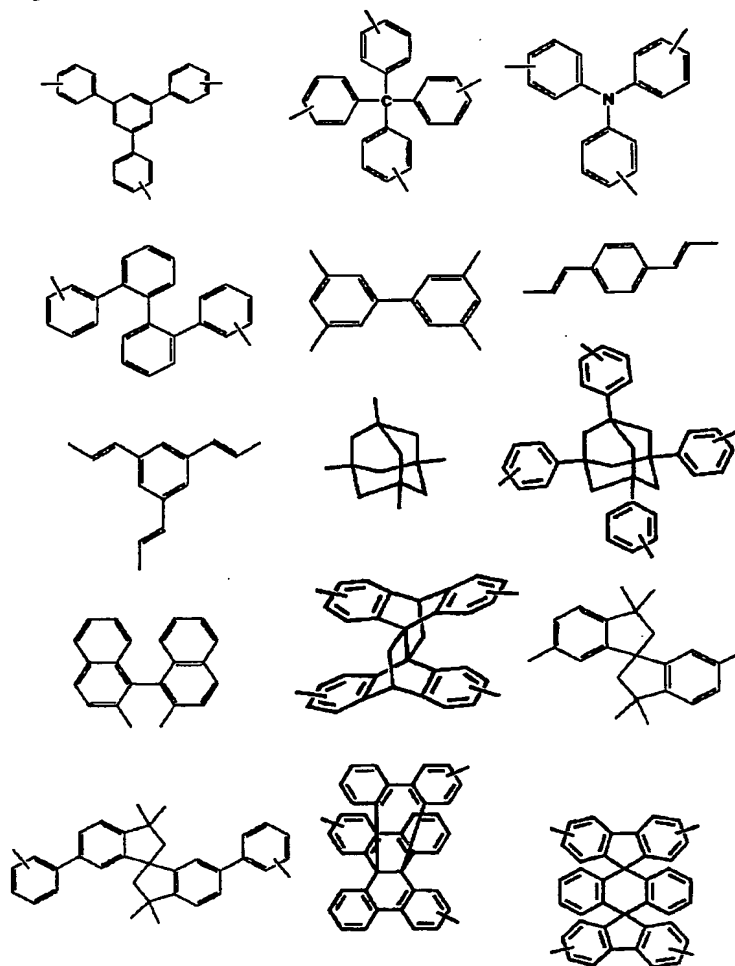


【0022】

【化2】

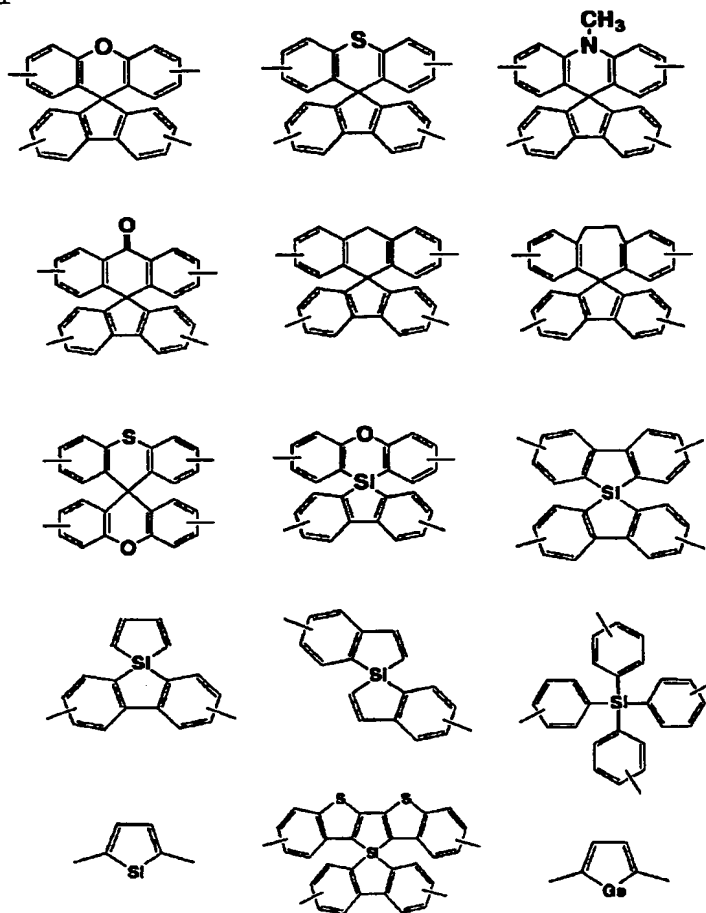
(6)

9



【0023】

【化3】



【0024】これらの連結基は、市販のものを入手したり、常法に従って合成することができるが、いくつかの骨格の具体例を以下に記す。

【0025】9, 9'-スビロピフルオレン骨格の合成は、J. Am. Chem. Soc., vol. 52 (1930) の第 2881 頁、特開平 7-278537 号公報の実施例「A. 出発化合物 (a) 9, 9'-スビロピフルオレンの合成」などが挙げられる。2-ブロモビフェニルを THF 中で金属マグネシウムを用いてグリニャール化し、次いで室温から 50℃ で、9-フルオレンオンと反応させ、常法で処理し、得られたヒドロキシ体を酢酸に少量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理する。

【0026】さらに、9-フルオレンオンの代わりに 9-キサンテンを用いてスビロキサンテンフルオレンが得られ、9-チオキサンテンを用いてスビロチオキサンテンフルオレンが得られ、N-ブチル-アクリドンを用いてスビロ-N-ブチル-アクリジンフルオレンが得られ、アンスロンを用いてスビロジヒドロアントラセンフルオレンが得られ、さらにスベロンを用いてスビロジヒドロジベンゾシクロヘプタンフルオレンを得ることができる。

【0027】9, 9'-スビロビ(9H-9-シラフルオレン)骨格の合成は、参考文献として J. Am. Chem. Soc., vol. 80 (1958) の第 1883 頁などが挙げられる。

c., vol. 80 (1958) の第 1883 頁などが挙げられる。

2, 2'-ジブロモビフェニルをエーテル中で金属リチウムと反応させ、次いで所定の温度で、テトラクロロシランと反応させ、常法で処理し得ることができる。

【0028】テトラフェニルメタン骨格の合成は、参考文献として Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 25 (1986) No. 12 の第 1098 頁や、Tetrahedron Letters, vol. 38 (1997) の第 1487 頁などがあげられる。無溶媒または酢酸溶媒中、トリフェニルメタノールまたはトリフェニルメチルクロライドを、アニリンまたはアニリン塩酸塩と 100℃乃至 220℃で反応させ、得られた中間体を常法で処理して単離し、次いでエタノール/硫酸の混合溶媒中、-10℃でイソアミルナイトライトと反応させ、ホスフィン酸を加えて加熱還流し、常法で処理する。

【0029】ヘキサベンゾプロペラン骨格の合成は、参考文献として Libias Ann. Chem., vol. 749 (1971) の第 38 頁などが挙げられる。9-フルオレンオンを亜りん酸トリエチルと反応させ、メタノールで処理してスビロケトン化合物を得る。次にエーテル中のスビロケトン化合物に 2-ブロモビフェニルのリチオ体を所定の温度で反応させ、常法で処理し、得られたヒドロキシ体を酢酸およびメタンスルホン酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し得ることができる。



【0030】連結基への母骨格の導入は、母骨格に応じて常法に従い導入することができるが、例えばベンゾキノリンやフェナントロリン母骨格の導入としては、アセチル基のような反応性置換基を導入した後、ベンゾキノリン環あるいはフェナントロリン環を形成する方法や、ヨード基やブロモ基などの反応性置換基を導入した後、ベンゾキノリン環あるいはフェナントロリン環を付加する方法があげられる。

【0031】アセチル基の導入法は、一般的かつ簡便なフリーデル・クラフツのアシル化があげられる。参考文献として、特開平7-278537号公報の実施例「A. 出発化合物(f) 2, 2'-ジアセチル-9, 9'-スピロビフルオレンを介しての9, 9'-スピロビフルオレンからの9, 9'-スピロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸」や*Helvetica Chimica Acta*, vol.52(1969)第1210頁「Experimenteller Teil 2, 2'-diacetyl-9, 9'-spirobifluorene(IV)」などがあげられる。連結基を1, 2-ジクロロエタン中で50℃で塩化アセチルと塩化アルミニウムと反応させ、定法で処理し、アセチル基を導入することができる。

【0032】アセチル基からのベンゾキノリン骨格あるいはフェナントロリン骨格の導入法は、参考文献として*J.Org.Chem.*1996, 61, 第3021頁「1, 3-Di(benzo)[h]quinolin-2-yl)benzene」、*Tetrahedron Letters*, vol.40(1999), 第7321頁スキームなどがあげられる。連結基のアセチル体をジオキサン中で60℃で1-アミノ-2-ナフタレンカルボアルデヒドあるいは8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒドなどの対応するナフタレン誘導体あるいはキノリン誘導体、水酸化カリウムと反応させ、常法で処理する方法である。

【0033】ヨード基の導入は、参考文献として、日本化学雑誌92巻11号(1971)第1023頁「1, 1'-メチルナフタレンのヨウ素化」や*Tetrahedron Letters*, vol.38(1997)の第1487頁などがあげられる。連結基を80%酢酸中で80℃でヨウ素と過ヨウ素酸2水和物と反応させ、常法で処理するか、あるいは四塩化炭素中で50℃乃至60℃でヨウ素とビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンと反応させ、常法で処理し、ヨード基を導入することができる。

【0034】ブロモ基の導入は、参考文献として、特開平7-278537号公報の実施例「A. 出発化合物(a) 9, 9'-スピロビフルオレンの合成」、*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25(1986)No.12の第1098頁などがあげられる。連結基を室温で臭素と反応させ、常法で処理し、ブロモ基を導入することができる。

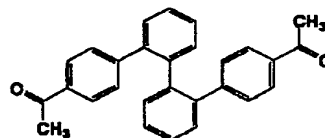
【0035】ヨード基、ブロモ基からのベンゾキノリン骨格あるいはフェナントロリン骨格の導入としては、連結基のヨード体またはブロモ体を金属リチウムでリチオ化し、次いで対応する無水ベンゾキノリンあるいは無水フェナントロリンと反応させて、水、二酸化マンガで

処理する方法がある。

【0036】さらに、連結基へのベンゾキノリン骨格あるいはフェナントロリン骨格の導入は、上記のようにまず連結基を合成し、そこに反応性置換基を導入する方法だけでなく、連結基を合成する際に反応性置換基を含んだ原料を用いることにより、反応性置換基を導入させた連結基を直接得てもよい。例えば、下記に示すアセチル基を導入した連結基の合成については、2, 2'-プロモビフェニルに4-アセチルボロン酸を鈴木カップリング(参考文献: *Chem.Rev.*, vol.95(1995)の第2457頁)の条件で反応させることにより得ることができる。

【0037】

【化4】



【0038】本発明における電子輸送層は上記有機化合物一種のみに限る必要はなく、複数の材料を混合あるいは積層して層を形成してもよい。さらに、それ自身は電子輸送能を有さないが、電子輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上など種々の目的で有機化合物や無機化合物、金属錯体を電子輸送材料に添加して電子輸送層を形成しても良い。

【0039】以上の発光層および電子輸送層を主に構成する有機化合物は昇華性を有する。ここでいう昇華性とは、固体が液体を経ずに気化するという厳密な意味ではなく、真空中で加熱したときに分解することなく揮発し、薄膜形成が可能であるという広義の意味で用いている。本発明における発光素子は積層構造を有するが、昇華性を有する有機化合物であれば真空蒸着法などのドライプロセスにより積層構造の形成が容易である。また、発光層内にドーピング層を形成する場合においても、ホスト材料との共蒸着法やホスト材料と予め混合してから同時に蒸着する方法を用いることにより制御性に優れたドーピング層が形成できる。さらに、マトリクスやセグメント方式で表示するディスプレイなどを構成する際に所望のパターン化された発光を得る必要があるが、昇華性を有する有機化合物であればドライプロセスでのパターンニング形成により容易にパターンニングできる。

【0040】また、本発明における発光層および電子輸送層を主に構成する材料とは、各層の薄膜状態の性質がその材料により決定されているということである。例えばホストおよびドーパント材料の組み合わせからなる発光層では、発光層を主に構成する材料とはホスト材料のことを意味する。

【0041】本発明における発光素子は、正孔および電子が発光層内で効率よく再結合させる目的から陽極と発光層の間に、さらに止孔輸送層を有することが好まし

い。正孔輸送層とは陽極から正孔が注入され、さらに正孔を輸送することを司る層であり、正孔輸送性材料として具体的にはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ビス(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類などのカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ジスチリル誘導体、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが挙げられるが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合あるいは積層して用いて層を形成しても良い。さらに、それ自身は正孔輸送能を有さないが、正孔輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上など種々の目的で有機化合物や無機化合物、金属錯体を正孔輸送材料に添加して正孔輸送層を形成しても良い。

【0042】各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000nmの間から選ばれる。

【0043】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。

【0044】本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必

要である。

【0045】本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

10 【0046】本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

20 【0047】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0048】実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が1×10<sup>-3</sup>Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず第一の正孔注入輸送層として銅フタロシアニン(CuPc)を10nm蒸着し、引き続いて第二の正孔輸送層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(α-NPD)を50nm積層した。さらに、引き続いて発光層部分をホスト材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq3)、ドーバント材料として3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンを用いて、ドーバントが1.0wt%になるように25nmの厚さに共蒸着した。ついで電子輸送層として下記に示すETM1を25nmの厚さに積層した。引き続いてリチウムを0.2nmドーピングし、最後にアルミニウムを150nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。発光層のイオン化ポテンシャルは5.78eV、電子輸送層のイオン化ポテンシャルは5.97eVであり、両層のイオン化ポテ

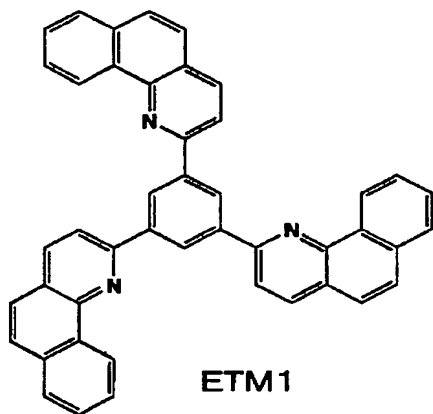
50

17

ンシャル差は0.19 eVである。また、ETM1の分子量は609、ガラス転移温度は112℃である。この発光素子からは、10 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が513 nmのドーバント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は5000 cd/m<sup>2</sup>であった。また、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は70%であり、均質な発光面を維持していた。

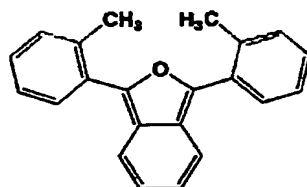
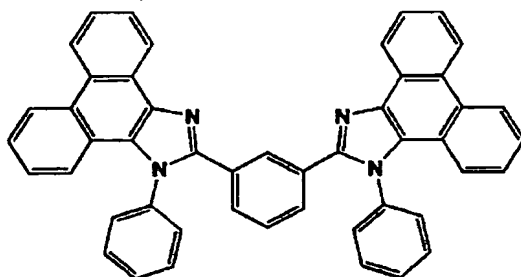
【0049】

【化5】



【0050】比較例1

電子輸送層としてA1q3を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは5.79 eVであり、発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャル差は0.01 eVである。また、A1q3の分子量は459である。この発光素子\*



【0054】実施例3

発光層部分をホスト材料として1,4-ジケト-2,5-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-3,6-ビス(4-ピフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール、ドーバント材料として下記に示すEM3を用いて、ドーバントが1.0 wt%になるように15 nmの厚さに共蒸着した以外は実施例1と全く同様にして発光素子

18

\*からは、10 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が513 nmのドーバント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は3000 cd/m<sup>2</sup>であった。

【0051】比較例2

電子輸送層として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは6.20 eVであり、発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャル差は0.42 eVである。また、BCPの分子量は360である。この発光素子からは、10 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が523 nmのドーバント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は8000 cd/m<sup>2</sup>であった。しかしながら、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は50%以下であり、発光面にはムラが見られた。

【0052】実施例2

発光層部分をホスト材料として下記に示すEM1、ドーバント材料として同じくEM2を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。発光層のイオン化ポテンシャルは5.65 eVであり、発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャル差は0.42 eVである。この発光素子からは、15 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が477 nmのドーバント材料に基づく青色発光が得られ、発光輝度は3500 cd/m<sup>2</sup>であった。

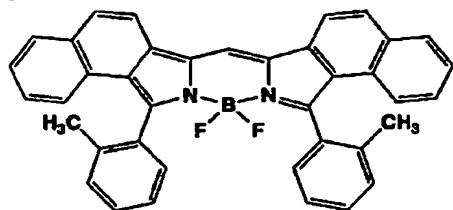
【0053】

【化6】

を作製した。発光層のイオン化ポテンシャルは5.79 eVであり、発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャル差は0.28 eVである。この発光素子からは、14 Vの印加電圧で、発光ピーク波長629 nmのドーバント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は8000 cd/m<sup>2</sup>であった。

【0055】

【化7】



EM3

## 【0056】比較例3

電子輸送層としてAlq3を用いる以外は実施例5と全く同様にして発光素子を作製した。発光層と電子輸送層のイオン化ポテンシャル差は0 eVである。この発光素子からは、10 Vの印加電圧で赤色発光は得られず、629 nmの発光ピーク波長と共に535 nmの付近にショルダーピークを有する橙色発光となった。

## 【0057】実施例4

ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15 Ω/□、電子ビーム蒸着品）を30×40 mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300 μmピッチ（残り幅270 μm）×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27 mmピッチ（開口部幅800 μm）まで広げてある。得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”で

各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-4}$  Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まずCuPcを10 nm蒸着し、引き続いてα-NPDを50 nm蒸着した。次に発光層部分をホスト材料としてAlq3、ドーバント材料として3-（2-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリンを用いて、ドーバントが1.0 wt%になるように25 nmの厚さに共蒸着した。引き続いて電子輸送層としてETM1を25 nmの厚さに積層した。次に厚さ50 μmのコパル板にウェットエッチングによって16本の250 μmの開口部（残り幅50 μm、300 μmピッチに相当）を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5 nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200 nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

## 【0058】

【発明の効果】本発明は、熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた赤色発光素子を提供できるものである。